

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年10月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-372026

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-372026 ]

出 願 人

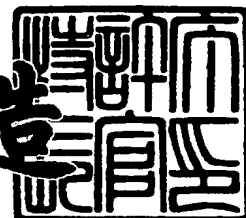
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116637

【書類名】 特許願

【整理番号】 011724

【提出日】 平成13年10月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 染谷 昌男

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 藤井 尊

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 平田 益一

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 堀内 繁雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100089705

    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

    【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【代理人】

【識別番号】 100071124

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 庄亮

【代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠武

【代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【代理人】

【識別番号】 100096013

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 博行

【代理人】

【識別番号】 100077506

【弁理士】

【氏名又は名称】 戸水 辰男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-120357

【出願日】 平成13年 3月14日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】明細書

【発明の名称】配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単独では触媒作用を持たない元素を被覆し他の触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする、配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2】 単独では触媒作用を持たない元素を基板に被覆させる工程、該基板に触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させる工程、および炭素化合物を分解する工程からなる請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 3】 単独では触媒作用を持たない元素が、周期律表の I V a、V a、I I I b、および I V b 族の元素単独またはこれらの元素の少なくとも 2 種から成ることを特徴とする、請求項 2 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 4】 単独では触媒作用を持たない元素による基板の被覆工程において、被覆後の該元素の該基板表面上での厚さが 5 n m ~ 1 0 0 n m であることを特徴とする、請求項 2 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 5】 単独では触媒作用を持たない元素による基板の被覆工程において、被覆後の該元素の該基板表面上での厚さが 0. 0 5 ~ 5 n m であることを特徴とする、請求項 4 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 6】 触媒作用を持つ金属元素が、周期律表の V I a、V I I a、および V I I I 族の金属元素単独またはこれらの金属元素の少なくとも 2 種から成ることを特徴とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 7】 触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させる工程が、含浸法、浸漬法、ゾルゲル法であることを特徴とする、請求項 2 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 8】 触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物の粒子径が、0. 1 ~ 5 0 n m であることを特徴とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ

ブ膜の製造方法。

【請求項 9】触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物の粒子径が、1～20 nmであることを特徴とする、請求項 8 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 10】単独では触媒作用を持たない元素がアルミニウムあるいはゲルマニウムであることを特徴とする請求項 3 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 11】触媒作用を持つ金属元素がコバルトであることを特徴とする請求項 6 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 12】単独では触媒作用を持たない元素がアルミニウムであり、触媒作用を持つ金属元素がコバルトであることを特徴とする請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法

【請求項 13】基板がセラミックス板であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 14】コバルト化合物を、アルミニウムを被覆したセラミックス板に担持させ、これを焼成して得られる基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする、配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 15】コバルト化合物が硝酸コバルト、塩化コバルト、フッ化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、コバルトオクタカルボニル、コバルトフタロシアニン、水酸化コバルト、酸化コバルトのいずれか 1 種あるいは 2 種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 14 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 16】コバルト化合物が、コバルト塩の水溶液に塩基を添加して得られるコバルト水酸化物の懸濁液であることを特徴とする、請求項 14 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 17】コバルト塩が硝酸コバルト、塩化コバルト、フッ化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルトであることを特徴とする請求項 16 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の

製造方法。

【請求項 1 8】塩基としてアンモニアまたは水溶性アミンを用いることを特徴とする請求項 1 6 または 1 7 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 1 9】塩基としてアンモニア水を用いることを特徴とする請求項 1 8 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2 0】アルミニウムを被覆したセラミックス板に担持させるコバルト化合物の粒子径が 1 nm ～ 1 0 0 nm である請求項 1 4 ～ 1 9 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2 1】コバルト化合物の担持法が含浸法、浸漬法、ゾルゲル法、逆ミセル法であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 0 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法

【請求項 2 2】焼成の温度が 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 1 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法

【請求項 2 3】セラミックス板が多孔質セラミックス板であることを特徴とする請求項 1 3 ～ 2 2 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法

【請求項 2 4】セラミックス板がシリカアルミナであることを特徴とする請求項 1 3 ～ 2 3 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2 5】アルミニウムの付着前にセラミックス板を加熱乾燥することを特徴とする請求項 1 3 ～ 2 4 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2 6】アルミニウムの付着方法が真空蒸着法、電析法、あるいはスパッタリング法であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 5 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2 7】炭素化合物が飽和炭化水素化合物、不飽和炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、含酸素炭化水素化合物からなる群から選ばれる 1 種あるいは 2 種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 2 6 のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2 8】炭素化合物を分解する工程の反応温度が 4 0 0 ～ 1 1 0 0 ℃であ



る事を特徴とする請求項1～27のいずれかに記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配向した多数本のカーボンナノチューブから構成される配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法に関する。本発明は、電子放出源、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵などの用途の配向性カーボンナノチューブ膜を製造する方法として好適である。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、1991年に飯島澄男氏によって発見されたもので(Nature, 354, pp. 56-58 (1991))、一般的な形状は、直径1～100nm、長さ1～100mmであり、非常に細長い中空のチューブ状の炭素材料である。

【0003】

カーボンナノチューブの用途としては、電子放出源、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵など広い分野で提案、期待されている。但し、これらの用途にカーボンナノチューブを用いる場合、個々のチューブの特徴を集約でき、効果的かつ容易に装置に組み込めることができる形状として、チューブが一方方向に配向している形状を成している方が好ましい。また、電子放出特性や強度などの物性においては、外径がより細い方が有利であることも立証されている。

【0004】

カーボンナノチューブを製造する方法としては、グラファイトを電極としてアーク放電する方法、グラファイトをレーザーで昇華する方法、あるいは浮遊している金属触媒を用いて炭素化合物を気相分解する方法などが一般的である。しかしながら、これらの方法では得られた多数のカーボンナノチューブには配向性がなく、束形状あるいは膜形状を形成することができなかった。

【0005】

配向性カーボンナノチューブ膜あるいは束形状の配向性カーボンナノチューブを形成させる方法は、別途製造したカーボンナノチューブを基板に並べる方法（

特開2001-130904号公報等) および基板上でカーボンナノチューブを製造する方法に分けられる。特に、後者は、一方向に均一に配向させることが容易であるため、より優れた方法である。基板にカーボンナノチューブを形成する方法としては、(1) 触媒金属膜を生成させ、これをエッチング処理した基板上で、炭化水素を熱分解する(WO 00/30141、Chemical Physics Letters, 323, pp. 554-559 (2000)、特開2000-109308号公報、特開2001-15077号公報、特開2001-20071号公報、特開2001-20072号公報)、(2) ソルゲル法にて鉄含有メソポーラスシリカ基板を作製し、水素で還元処理したのち、アセチレンを熱分解する方法(Nature, 394, pp. 631-632 (1998))、(3) 基板上にプラズマやマイクロ波を照射し、カーボンナノチューブを生成させる(特開2000-203819号公報)、(4) シリコン基板上にエピタキシャル成長により炭化ケイ素単結晶薄膜を形成させ、エッチング処理により炭化ケイ素単結晶薄膜を基板から分離して含酸素雰囲気下で高温加熱処理する方法(特開2000-109308号公報)、あるいは(5) アルミニウム板を陽極酸化し、酸化皮膜の底部にコバルトを電析させて作製した基板を、一酸化炭素で還元処理したのち、アセチレンを熱分解する方法(Applied Physics Letters, 75 (3), pp. 367-369 (1999)) などがある。

#### 【0006】

しかしながら、いずれの方法も、配向性のあるカーボンナノチューブを形成させるための基板の作製工程が煩雑であったり、狭い面積でしか配向性のあるカーボンナノチューブを形成できないなどの問題があり、上述した用途に好適な、大面積の配向性カーボンナノチューブ膜を安価に製造することが困難であった。また、いずれの方法においても、外径20nm以上の太いカーボンナノチューブによる配向膜しか生成しなかった。

#### 【0007】

また、触媒粒子を塗付した基板上で炭化水素を熱分解し、生成したカーボンナノチューブを削りだす方法(特開2001-80912)も開示されているが、

これは、配向性カーボンナノチューブ膜を得る方法ではない。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような既存技術の問題点を解決するもので、簡便な方法によって、外径が細く配向性のあるカーボンナノチューブの膜を形成させる基板を製作し、かつ大面積で一様な配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための手段として、本発明の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法では、単独では触媒作用を持たない元素を被覆し他の触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面に該基板と垂直方向に配向性のある外径の細いカーボンナノチューブの膜を形成させることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。

本実施形態における配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法は、単独では触媒作用を持たない元素を基板に被覆させる工程、該基板に触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させる工程、および炭素化合物を分解する工程の三つからなる。ただし、第一の工程と第二の工程は同時でも良い。

【 0 0 1 1 】

本発明において用いる基板には、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、陽極酸化アルミナ、アルミニウム、銅、シリコン、酸化シリコン、ステンレス、ソーダガラス、石英ガラス等が挙げられる。好ましくはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、陽極酸化アルミナ等のセラミックス板、より好ましくは、熱および酸、アルカリに安定であるシリカアルミナが用いられる。

【 0 0 1 2 】

本発明に用いられるセラミックス板は、多孔質であることが好ましい。多孔質

であることにより、触媒の担持を容易にし、また、担持量を多くすることが可能になる。

## 【 0 0 1 3 】

上述の多孔質セラミックス板は、基板調製前に空気中で加熱乾燥することが好ましい。これにより、吸着水分を脱離させ、さらには、微量付着有機物が存在しても気化又は燃焼除去される。そのため、基板調製工程中の元素による被覆を安定的に行うことができる。この時の加熱乾燥温度は、100～1000℃、好ましくは300～800℃である。温度が低いと、有機物の燃焼分解が生じず、また、高すぎると多孔質セラミックス板の焼成が進んでしまう。

## 【 0 0 1 4 】

第一の工程における、単独では触媒作用を持たない元素としては、周期律表のIVa、Va、IIIB、およびIVb族の元素単独またはこれらの元素のうち二種類以上の混合でも良い。好ましい元素としては、アルミニウムあるいはゲルマニウムであり、特に好ましくはアルミニウムである。これらの元素単独、または二種類以上の混合だけでは、炭素化合物の分解によってカーボンナノチューブを生じさせる触媒作用はない。

## 【 0 0 1 5 】

第一の工程における、単独では触媒作用を持たない元素の被覆方法としては、真空蒸着法、電析法、あるいはスパッタリング法等が挙げられる。中でも、薄膜を容易に安定的に生成する方法として、真空蒸着法が好ましい。また、付着量は、厚さで5nm～100nmが好ましく、0.05～5μmがより好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

第二の工程における、触媒作用を持つ金属元素およびその化合物としては、周期律表のVIA、VIIA、およびVIII族の金属元素単独またはこれらの金属のうち二種類以上の混合を用いる。好ましい金属種としては、コバルト、ニッケル、鉄あるいはコバルトとニッケルの混合などである。また、触媒微粒子を形成する目的で、該触媒作用を持つ金属元素と他の元素とを併用する場合もある。これらの粒子は、カーボンナノチューブの触媒とするため、粒子径を0.1～50nm、好ましくは1～20nmとすることが望ましい。

## 【 0 0 1 7 】

該基板への担持方法に関しては、一般的な金属微粒子の担持方法で良く、特に、容易にかつ均等に金属種を大面積の基板上に担持させる方法として、含浸法、浸漬法またはゾルゲル法が好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

第二の工程において、触媒作用を持つ金属元素およびその化合物を該基板に担持させた後、該基板を空気焼成した方が好ましい場合がある。空気焼成の温度としては100～700℃、好ましくは300～500℃である。

## 【 0 0 1 9 】

第一の工程と第二の工程の少なくとも一方において、被覆と担持の少なくとも一方を位置選択的に行うことで、配向性カーボンナノチューブ膜の形成位置を制御することができる。このようなパターンニングには公知の光や電子線などによるリソグラフィー、転写や噴霧などによる印刷、各種の機械加工などを用いることが可能である。

## 【 0 0 2 0 】

触媒作用を持つ金属元素およびその化合物に関しては、特にコバルト化合物が好適に用いられる。ここで用いられるコバルト化合物としてはコバルトを含有する化合物ならばいずれでも良く、例えば、硝酸コバルト、塩化コバルト、フッ化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト等のコバルト塩、コバルトオクタカルボニル、コバルトフタロシアンニン等のコバルト錯体、又は水酸化コバルト、酸化コバルト等が挙げられる。これらは、水溶液、懸濁液、あるいは単体として用いることもでき、さらに、単独又は2種以上の混合物として用いることもできる。

## 【 0 0 2 1 】

さらに、コバルト化合物を担持するためのより好ましい方法は、コバルト塩水溶液に塩基を添加して水酸化コバルト懸濁液を調製し、この液にアルミニウムを被覆したセラミックス基板を浸漬させる方法である。

## 【 0 0 2 2 】

ここで用いられるコバルト塩としては、硝酸コバルト、塩化コバルト、フッ化

コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。中でも、好ましく用いられるのは、硝酸コバルト、酢酸コバルト及びナフテン酸コバルトである。これらは、空气中で焼成することにより、全て酸化コバルトとなり、他のイオンや化合物は残存しなくなる。

## 【 0 0 2 3 】

コバルト塩水溶液に添加する塩基としては、液を塩基性にするものなら何でも良い。当発明に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア、水溶性アミン類等が挙げられる。これらは、単体又は水溶液として用いることができる。中でも、アンモニアまたは水溶性アミン類が好適に用いられる。これらは、後の工程において空气中での焼成等の操作により除去が容易であり、アルカリ金属等の塩の残留がない。特に、取り扱いの容易さからアンモニア水が好適に用いられる。

## 【 0 0 2 4 】

コバルト塩水溶液に塩基を添加することにより、水酸化コバルト微粒子の懸濁液が得られる。この懸濁液は、調製後そのまま、あるいはろ過又はデカンテーション等により大きな粒子を除去した後に、セラミックス板の浸漬に用いられる。特に、後者の方法では、余分の大きな粒子を除去できるため、アモルファスカーボンの少ない、よりきれいな配向膜を製造することができる。

## 【 0 0 2 5 】

第二の工程では、第一の工程で単独では触媒作用を持たない元素を被覆した基板を水酸化コバルト懸濁液に浸漬する。すなわち、十分攪拌された懸濁液に、アルミニウム付着セラミックス板を浸す。浸漬時間は、水酸化コバルト微粒子が基板の表面付近に十分進入できれば良く、3分以上が好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

上述のコバルト化合物を浸漬した基板は、空气中で焼成される。これにより、コバルト化合物の一部あるいは全てが脱水及び酸化され、酸化コバルトとなる。この時の焼成温度は、200～1000℃、好ましくは300～800℃である。また、焼成時間については、焼成温度によって最適値が異なるが、1時間以上

が好ましい。これにより、カーボンナノチューブ配向膜を製造する基板が完成する。

## 【 0 0 2 7 】

第三の工程において、使用される炭素化合物は、適当な触媒の存在下で、カーボンナノチューブを生じさせるものなら何でも良く、例えば、メタン、エタン、プロパンなどの飽和炭化水素化合物、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素化合物、メタノール、エタノール、アセトンなどの含酸素炭化水素化合物などが挙げられ、好ましくは、メタン、エチレン、プロピレン、アセチレンである。該炭素化合物の導入形態としては、ガス状のまま導入しても良いし、アルゴンのような不活性ガスと混合して導入しても良いし、あるいは不活性ガス中の飽和蒸気として導入しても良い。また、ナノチューブに組み込まれるホウ素、窒素などのヘテロ元素を含む化合物を混ぜることで、ヘテロ元素含有ナノチューブとすることも可能である。該炭素化合物の分解反応としては、熱分解が最も一般的で、好ましい反応温度は400～1100℃、より好ましくは500～900℃、好ましい反応圧力は1kPa～1MPa、より好ましくは0.01～0.12MPaである。

## 【 0 0 2 8 】

本実施形態において、触媒粒子は、カーボンナノチューブの生成後には各カーボンナノチューブの先端部分すなわち配向性カーボンナノチューブ膜の膜面側に内包されていることが多い。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の製造方法によると、例えば高さ10～200mm、面積50cm<sup>2</sup>以上の配向性カーボンナノチューブ膜を基板上に一様に生成させることができる。この時、個々のカーボンナノチューブの外径は7～12nmであり層数が5～10層の多層ナノチューブであることが多い。

## 【 0 0 3 0 】

## 【実施例】

以下に実施例をあげて本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

## 実施例 1

シリカ 25%、アルミナ 75% の組成で、厚さ 2 mm、一辺 75 mm の角型シリカアルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは 0.5 mm であった。この基板を、濃度 0.2 mol/l の硝酸コバルト水溶液に 2 時間浸漬した。基板を引き上げた後、400℃、3 時間空気中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を直径 35 mm の石英管状炉内に設置した。大気圧下 (0.1 MPa) 水平方向にアルゴンを  $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$  で送風しながら管状炉を 700℃ まで昇温した。続いて、700℃ に保持したまま、 $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$  のアルゴンにプロピレンを  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  で混合させて管状炉内に送風した。プロピレン/アルゴン混合ガスを 20 分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

## 【0031】

反応終了後、基板表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察した結果、基板上側に厚さ約 100 nm の配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この基板の断面を 30° 傾けて撮影した像を図 1 に示す。また、この配向膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、配向膜を構成するカーボンナノチューブは、外径 5~8 nm、5~7 層程度の多層ナノチューブであった。この様子を図 2 に示す。また、配向膜の先端の TEM 観察を行ったところ、粒径 5~20 nm の金属超微粒子を内包していた。この様子を図 3 に示す。

## 実施例 2

厚さ 2 mm、一辺 75 mm の角型アルミナ板を基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは 0.7 mm であった。次に硝酸コバルトと硝酸ニッケルをそれぞれ濃度 0.1 mol/l で含む混合溶液を作製し、そこに 0.4 mol/l の炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、30 分間攪拌した。攪拌後、デカンテーションを行い、得られたゾルを基板のアルミニウム蒸着面にハケで塗布した。これを 100℃、30 分間乾燥させた。同様の塗布、乾燥を二度繰り返した後、400℃、3 時間空気焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を直径 35 mm の石英管状炉内



に設置した。大気圧下（0.1 MPa）水平方向にアルゴンを  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  で送風しながら管状炉を  $700^\circ\text{C}$  まで昇温した。続いて、 $700^\circ\text{C}$  に保持したまま、 $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  のアルゴンにアセチレンを  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  で混合させて管状炉内に送風した。アセチレン／アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

## 【0032】

反応終了後、基板表面をSEM観察した結果、基板上側に厚さ約80 nmの配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この基板の断面、 $30^\circ$  傾斜のSEM像は実施例1のSEM像と、配向膜を構成するカーボンナノチューブおよび配向膜の先端のTEM像は実施例1の各TEM像とほぼ同様であった。

## 実施例3

厚さ2 mm、一辺30 mmの角型シリカアルミナ板を用いて、この基板を空气中  $400^\circ\text{C}$  で3時間加熱した後、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。アルミニウム薄膜の厚さは0.2 mmであった。

## 【0033】

また、硝酸コバルト0.3 mol/lの水溶液を  $10^\circ\text{C}$  に冷却し、攪拌しながら29%アンモニア水を0.2 ml滴下した。紫色の水溶液に青色の水酸化コバルト粒子が生成し、懸濁液となった。これを10分間攪拌した後、先に製造したアルミニウム蒸着基板を10分間浸した。

## 【0034】

基板を引き上げた後、 $400^\circ\text{C}$ 、3時間空気焼成した。

焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を直径35 mmの石英管状炉内に設置した。大気圧下（0.1 MPa）水平方向にアルゴンを  $360 \text{ cm}^3/\text{min}$  で送風しながら管状炉を  $700^\circ\text{C}$  まで昇温した。続いて、 $700^\circ\text{C}$  に保持したまま、 $360 \text{ cm}^3/\text{min}$  のアルゴンにプロピレンを  $120 \text{ cm}^3/\text{min}$  で混合させて管状炉内に導入した。プロピレン／アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止

めて、室温まで放冷した。

【 0 0 3 5 】

反応終了後、基板表面をSEM観察した結果、基板上側に厚さ約100nmの配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。

実施例 4

水酸化コバルト懸濁液の上澄み液をデカンテーションにより分離して取り出し、この上澄み液にアルミニウム蒸着基板を浸漬した他は、実施例3と同様にしてカーボンナノチューブ配向膜を製造した。

【 0 0 3 6 】

反応終了後、基板表面をSEM観察した結果、基板上側に厚さ約100nmの配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。

実施例 5

厚さ2mm、一辺50mmのシリカアルミナ板を基板として選び、図4に示すように太さ10mmのマスキングテープを貼り、基板表面の一部を覆った後、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは0.5mmであった。この基板を、濃度0.2mol/lの硝酸コバルト水溶液に2時間浸漬した。基板を引き上げた後、マスキングテープを剥がし、400℃、3時間空气中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を直径35mmの石英管状炉内に設置した。大気圧下(0.1MPa)水平方向にアルゴンを1000cm<sup>3</sup>/minで送風しながら管状炉を700℃まで昇温した。続いて、700℃に保持したまま1000cm<sup>3</sup>/minのアルゴンにプロピレンを300cm<sup>3</sup>/minで混合させて管状炉内に送風した。プロピレン/アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【 0 0 3 7 】

反応終了後のアルミニウム蒸着側の基板表面の様子を図5に示す。SEM観察した結果、基板を調製した際にマスキングテープを貼らなかった部分には、基板表面に厚さ60nmの配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。また、基板を調製した際にマスキングテープを貼った部分は、僅かに灰色

に着色した程度で、SEM観察でカーボンナノチューブは全く生じていないことが確認できた。

#### 比較例 1

シリカ25%、アルミナ75%の組成で、厚さ2mm、75mmの角型シリカアルミナ板を基板として選び、濃度0.2mol/lの硝酸コバルト水溶液に2時間浸漬した。基板を引き上げた後、400℃、3時間空気中で焼成した。焼成後、基板を水平にして、基板を直径35mmの石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを1000cm<sup>3</sup>/minで送風しながら管状炉を700℃まで昇温した。続いて、700℃に保持したまま、1000cm<sup>3</sup>/minのアルゴンにプロピレンを300cm<sup>3</sup>/minで混合させて管状炉内に送風した。プロピレン/アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

#### 【0038】

反応終了後、基板表面をSEM観察した結果、基板表面の上下ともに、カーボンナノチューブならびに粒子径約100nmの粒子状カーボンの生成が見られたが、カーボンナノチューブには配向性が全く無かった。

#### 比較例 2

厚さ2mm、一辺75mmの角型アルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウム板を蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは0.8mmであった。蒸着後、基板を400℃、3時間空気中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを400cm<sup>3</sup>/minで送風しながら管状炉を700℃まで昇温した。続いて、700℃に保持したまま、400cm<sup>3</sup>/minのアルゴンにアセチレンを50cm<sup>3</sup>/minで混合させて管状炉内に送風した。アセチレン/アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

#### 【0039】

反応終了後、基板表面をSEM観察した結果、基板上側には粒子径約100nmの粒子状カーボンの生成が見られたが、カーボンナノチューブは全く生じてい

なかった。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】本発明によれば、基板上に配向性カーボンナノチューブを製造する工程において、蒸着あるいは担持といった非常に簡便な方法だけで作製が可能となるため、従来のような煩雑な基板の作製工程を不要にすることができる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明によれば、従来のような狭い面積での配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法に比較して、大面積の配向性カーボンナノチューブ膜の製造が工業的に可能である。さらに、外径 2 0 n m 以下の細いカーボンナノチューブの配向膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 配向性カーボンナノチューブ膜を形成させた、シリカアルミナ基板の断面の S E M 像。

【図 2】 カーボンナノチューブの T E M 像。

【図 3】 配向膜の先端の T E M 像。

【図 4】 テープで一部をマスキングしたシリカアルミナ基板の模式図。

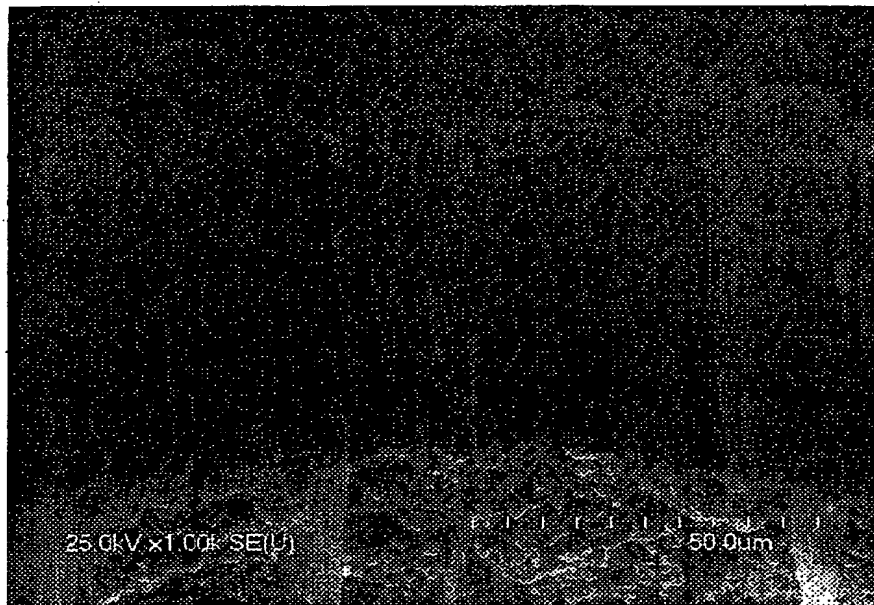
【図 5】 シリカアルミナ基板上に位置選択的に形成した配向性カーボンナノチューブ膜の模式図。

【符号の説明】

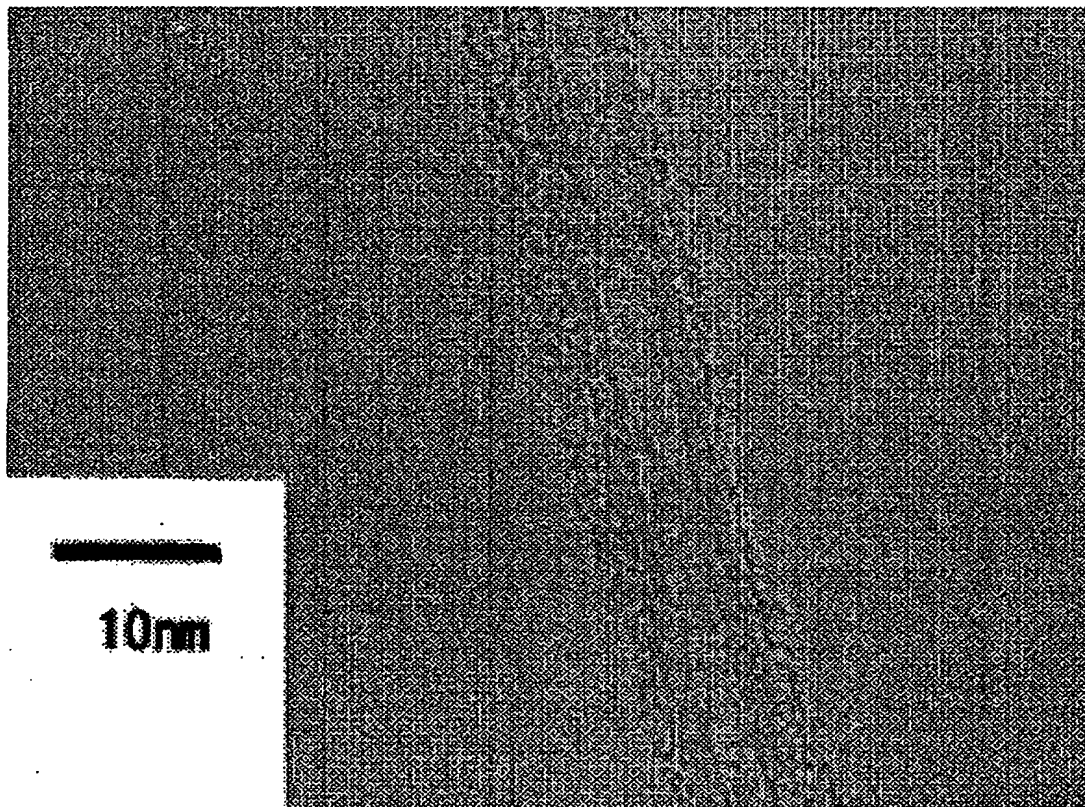
1. シリカアルミナ基板
2. マスキングテープ
3. 配向性ナノチューブ膜

【書類名】 図面

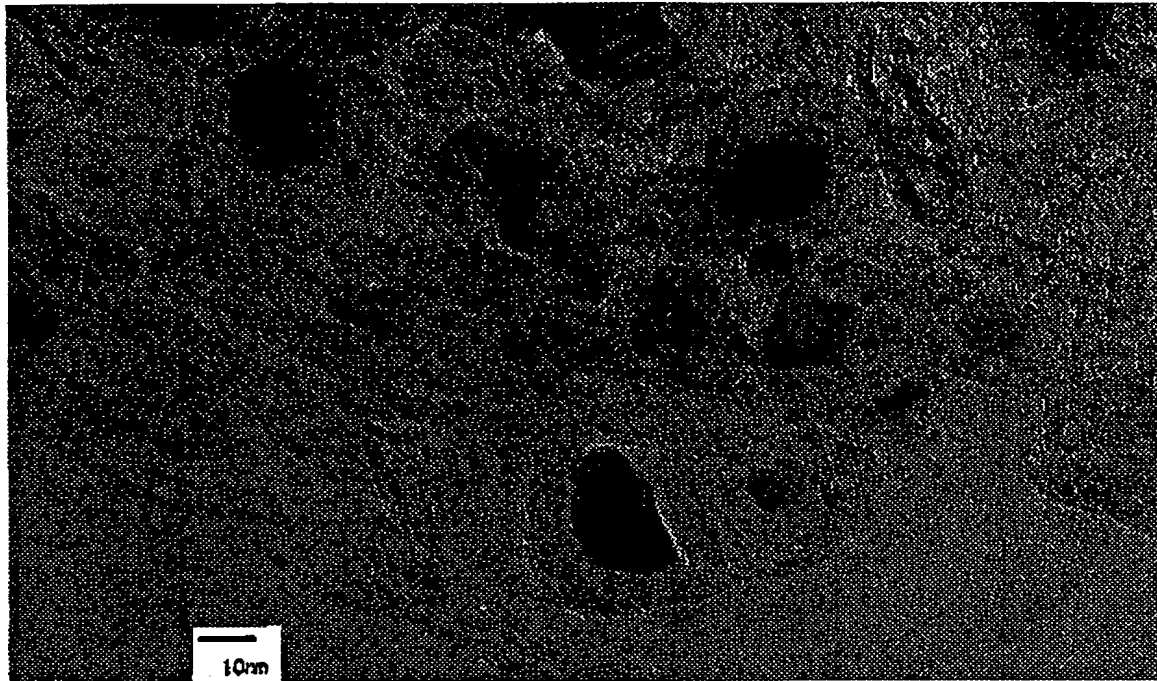
【図1】



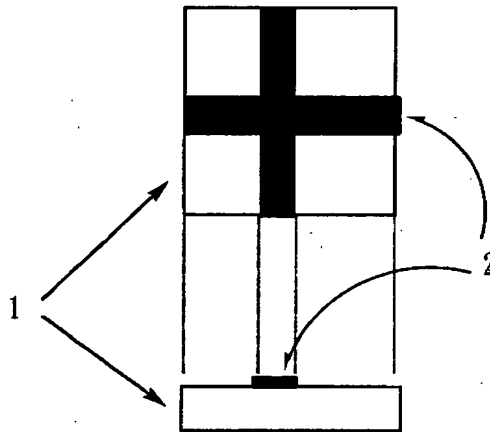
【図2】



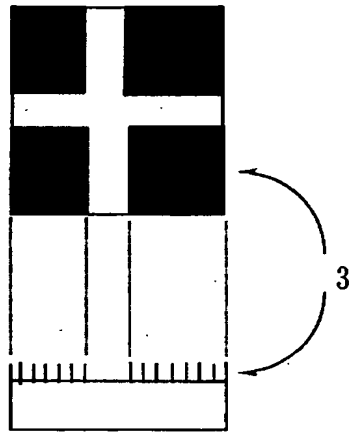
【図3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明は、配向した多数本のカーボンナノチューブから構成される配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法の提供。

【解決手段】単独では触媒作用を持たない元素を被覆し他の触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする、配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。外径が細く配向性のあるカーボンナノチューブの膜が得られる。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社